

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-283274

(43)Date of publication of application : 29.10.1993

(51)Int.Cl.

H01G 4/12  
 C01B 21/00  
 C04B 35/00  
 C04B 35/64  
 H01B 1/22  
 H01G 4/12

(21)Application number : 04-074750

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 30.03.1992

(72)Inventor : HIRAKATA KEIGO  
 SATO SHINICHI  
 SAWAMURA KENTARO

(54) PASTE COMPOSITION FOR COPPER-BASED CONDUCTOR AND MANUFACTURE OF LAMINATED CERAMIC ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To control the contraction of a volume when a copper internal electrode for a laminated capacitor element is reduced, to prevent a crack from being caused, to perfectly perform a binder-removing treatment and to prevent the insulation resistance of a dielectric from being deteriorated.

CONSTITUTION: In the manufacturing method of a laminated capacitor element, a lead composite perovskite-based oxide dielectric is used and copper is used as an internal electrode. In the manufacturing method, a mixture of metallic copper and a copper oxide is used as the starting material of the copper internal electrode, and, when the ratio of the atomic number of copper (Ac) to the atomic number of oxygen (Ao) is expressed as Ac/Ao, it is used in the mixture ratio within the range of the following formula:  $2.0 \leq (Ac/Ao) \leq 15.0$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-283274

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01G 4/12	361			
C01B 21/00				
C04B 35/00	J	8924-4G		
35/64	301			
H01B 1/22	A	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数9(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-74750

(22)出願日 平成4年(1992)3月30日

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 平形 圭吾

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケー株式会社内

(72)発明者 佐藤 真一

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケー株式会社内

(72)発明者 沢村 建太郎

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケー株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤原 幸一

(54)【発明の名称】 銅系導体用ペースト組成物及び積層セラミックス素子の製造方法

(57)【要約】

【目的】積層コンデンサー素子の銅内部電極の還元時における体積収縮を制御しクラックの発生を防止すると共に、脱バインダー処理を完全に行い誘電体の絶縁抵抗の劣化等を防止する。

【構成】鉛複合ペロブスカイト系酸化物誘電体を用い、銅を内部電極とする積層コンデンサー素子の製造方法において、銅内部電極の出発原料として、金属銅および銅酸化物の混合物を用い、銅原子数(Ac)と酸素原子数(Ao)の比(Ac/Ao)で表したとき、下記【式1】の範囲の混合比で用いる。

【式1】： $2.0 \leq (Ac/Ao) \leq 15.0$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】銅系導体用ペースト組成物において、金属銅粒子及び、銅酸化物粒子の混合物からなる導体成分材料及び、バインダー成分からなり、前記導体成分材料中の金属銅粒子と銅酸化物粒子の混合割合を当該混合物中の銅原子数(Ac)と酸素原子数(Ao)の比(Ac/Ao)で表わしたとき下記〔式1〕の範囲内とした事を特徴とする銅系導体用ペースト組成物。

$$〔式1〕: 2.0 \leq (Ac/Ao) \leq 15.0$$

【請求項2】前記金属銅粒子の平均粒径(D)及び、銅酸化物粒子の平均粒径(d)が0.005 ~ 3 $\mu$ mの範囲であり、且つ、前記金属銅粒子の平均粒径(D)と前記銅酸化物粒子の平均粒径(d)の比(D/d)が、下記

〔式2〕の範囲内である請求項1に記載の銅系導体用ペースト組成物。

$$〔式2〕: 0.001 \leq (D/d) \leq 20$$

【請求項3】セラミックス誘電体と内部導体とを有する積層セラミックス素子の製造方法において、セラミックス誘電体材料層の間に前記請求項1に記載の銅系導体用ペースト組成物よりなる内部導体を交互形成した後、酸素含有雰囲気中でバインダー成分の脱バインダー処理を行い、その後焼成温度より低い温度範囲での内部導体の還元処理し、更に焼成を行う事を特徴とする積層セラミックス素子の製造方法。

【請求項4】前記セラミックス誘電体が鉛複合ペロブスカイト系酸化物である請求項3に記載の積層セラミックス素子の製造方法。

【請求項5】前記脱バインダー処理を下記〔式3〕の酸素分圧(P<sub>1</sub>(気圧))範囲の雰囲気中で行う請求項3ないし請求項4のいずれかに記載の積層セラミックス素子の製造方法。

$$〔式3〕: -5 \leq \log_{10} P_1 \leq 0$$

【請求項6】前記脱バインダー処理を200~650°Cの温度範囲で行う請求項3ないし請求項5のいずれかに記載の積層セラミックス素子の製造方法。

【請求項7】前記還元処理を下記〔式4〕の酸素分圧(P<sub>2</sub>(気圧))範囲の雰囲気中で行う請求項3ないし請求項6のいずれかに記載の積層セラミックス素子の製造方法。

$$〔式4〕: 0 \leq \log_{10} (P_2/P_0) \leq 4$$

但し、P<sub>0</sub>はCu<sub>2</sub>Oが還元を開始する酸素分圧を表す。

【請求項8】前記還元処理を200~650°Cの温度範囲で行う請求項3ないし請求項7のいずれかに記載の積層セラミックス素子の製造方法。

【請求項9】前記セラミックス素子が、銅内部電極を有する積層セラミックスコンデンサである請求項3ないし請求項8のいずれかに記載の積層セラミックス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は銅系導体用組成物に関し、また積層コンデンサ素子等のセラミックス誘電体と銅系内部導体とを有する積層セラミックス素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、積層コンデンサ素子の技術分野では、高性能・低コストの要求から銅等の単金属を内部導体・内部電極に用いようとする試みが成されている。

【0003】しかしながら、内部電極ペーストの導体成分材料に金属銅粒子を用いる場合には、誘電体グリーンシート及び内部電極ペーストのバインダー成分の熱分解・除去処理(脱バインダー処理)時に内部電極の銅の酸化が発生してしまい、コンデンサの容量低下、高周波における誘電損失の増大等の問題点を有していた。また内部電極の酸化防止の為に低酸素分圧雰囲気中で脱バインダー処理を行うと、バインダー成分の除去が不完全となり誘電体内に炭素が残存してしまい、コンデンサの絶縁抵抗の低下、焼結密度の低下が発生しやすいという問題点があった。

【0004】これに対し、内部電極ペーストの導体成分材料として金属銅粉末を用いる代わりに銅酸化物(CuO、Cu<sub>2</sub>Oまたはこれらの混合物)の粒子を用いる提案が多く成されている(特開昭62-203321、特開昭63-15407、特開昭63-15408等)。

【0005】これらは、銅酸化物を内部電極の出発原料とすることにより、脱バインダーを空気中で充分行い炭素の残留を防止し、その後銅酸化物を還元し、内部電極の金属化を行うというものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのものは銅酸化物を金属銅に還元するときにCuOでは41.3%、Cu<sub>2</sub>Oでは23.8%の体積収縮を伴う。

【0007】従って、出発原料にCuO、Cu<sub>2</sub>Oまたはこれらの混合物を使用する限り、還元時に23.8~41.3%の大きな体積収縮を生じる。

【0008】即ち、積層セラミックコンデンサ素子の焼成時に電極が誘電体に比べ大幅に収縮することとなり、コンデンサ素子内部に大きな歪みを蓄積するという問題が生じる。

【0009】最近の積層セラミックコンデンサは大容量化、小型化の趨勢にあり、誘電体の層数は激増し、また誘電体層の厚さは従来の20 $\mu$ m程度から10 $\mu$ m以下になりつつある。

【0010】このような状況下で歪みが蓄積されると、容易にクラックが発生し、歩留低下の原因になるという問題点があった。

【0011】本発明は、このような従来の積層セラミックコンデンサ素子等の持つ問題点を解決し、脱バインダ

一処理を完全に行い残留炭素量を低減させて絶縁抵抗の低下等を防止すると共に、内部導体の還元に伴う体積収縮を制御し、クラックの発生を防止しうる銅系導体用ペースト組成物及び、積層コンデンサー素子の製造方法を提供する事を目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記の好ましい特徴を有する銅系導体用ペースト組成物の開発をすべく、特に還元時の体積収縮の制御について、種々研究を重ねた結果、次の知見を得た。

【0013】即ち、還元時の体積変化は内部導体内の銅原子及び酸素原子の出入りに基づくものと考えられるが、従来の銅酸化物 ( $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ ) を内部導体成分材料とする場合には銅原子と酸素原子の比が  $\text{CuO}$  では1:1、また  $\text{Cu}_2\text{O}$  では2:1に固定されている為、体積変化の調整ができない。

【0014】しかしながら、内部導体成分材料に金属銅と銅酸化物の混合物を用い、且つ当該材料中の銅原子数と酸素原子数が一定の範囲内なるように調整することにより、体積収縮を制御し、クラック発生を防止することができるを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0015】即ち、本発明は、下記のものである。

【0016】(1)、銅系導体用ペースト組成物において、金属銅粒子及び、銅酸化物粒子の混合物からなる導体成分材料及び、バインダー成分からなり、前記導体成分材料中の金属銅粒子と銅酸化物粒子の混合割合を当該混合物中の銅原子数 ( $A_c$ ) と酸素原子数 ( $A_o$ ) の比 ( $A_c/A_o$ ) で表わしたとき【式1】:  $2.0 \leq (A_c/A_o) \leq 15.0$  の範囲内とした事の特徴とする銅系導体用ペースト組成物である。

【0017】(2)、また前記金属銅粒子の平均粒径 ( $D$ ) 及び、銅酸化物粒子の平均粒径 ( $d$ ) が  $0.005 \sim 3\mu\text{m}$  の範囲であり、且つ、前記金属銅粒子の平均粒径 ( $D$ ) と前記銅酸化物粒子の平均粒径 ( $d$ ) の比 ( $D/d$ ) が、【式2】:  $0.001 \leq (D/d) \leq 20$  の範囲内である銅系導体用ペースト組成物である。

【0018】(3)、また本発明は、セラミックス誘電体と内部導体とを有する積層セラミックス素子の製造方法において、セラミックス誘電体材料層の間に前記に記載の銅系導体用ペースト組成物よりなる内部導体を交互形成した後、酸素含有雰囲気中でバインダー成分の脱バインダー処理を行い、その後焼成温度より低い温度範囲での内部導体の還元処理し、更に焼成を行う事の特徴とする積層セラミックス素子の製造方法である。

【0019】また、前記の積層セラミックス素子の製造方法においては、好ましい態様として次のものが含まれる。

【0020】(4)、前記セラミックス誘電体が鉛複合ペロブスカイト系酸化物であるもの。

【0021】(5)、前記脱バインダー処理を【式3】:  $-5 \leq \log_{10} P_1 \leq 0$  の酸素分圧 ( $P_1$  (気圧)) 範囲の雰囲気中で行うもの。

【0022】(6)、前記脱バインダー処理を  $200 \sim 650^\circ\text{C}$  の温度範囲で行うもの。

【0023】(7)、前記還元処理を下記【式4】の酸素分圧 ( $P_2$  (気圧)) 範囲の雰囲気中で行うもの。

【0024】【式4】:  $0 \leq \log_{10} (P_2/P_0) \leq 4$  但し、 $P_0$  は  $\text{Cu}_2\text{O}$  が還元を開始する酸素分圧を表す。

【0025】(8)、前記還元処理を  $200 \sim 650^\circ\text{C}$  の温度範囲で行うもの。

【0026】(9)、前記セラミックス素子が、銅内部電極を有する積層セラミックスコンデンサーであるもの。

#### 【0027】

【作用】本発明の組成物および方法では、銅系内部導体用ペースト組成物中の内部導体成分材料 (出発原料) を金属銅と銅酸化物の混合物を用いているので、銅原子と酸素原子の比を任意に選べ、前記【式1】の原子数比の範囲内で組成を調整することにより還元による体積収縮を小さくすることができる。

【0028】また、空気中で脱バインダー処理をする、と、金属銅が酸化し、その結果、従来方法では体積膨張しクラック発生の原因となるが本発明の組成物および方法では、金属銅と酸化銅の混合物であるので、前記原子数比の範囲内では、金属銅の体積増加分をある程度バインダー分解による樹脂量の減少によりキャンセルでき、酸化膨張によるクラックの発生は防止できる。

#### 【0029】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成を説明する。

【0030】〔銅系導体用ペースト組成物〕本発明に用いる銅系導体用ペースト組成物は、導体成分材料 (出発原料)、及びバインダー成分、必要により溶剤や各種添加剤を混合して成る。

【0031】そして、本発明では、前記導体成分材料として金属銅粒子と銅酸化物 (酸化銅等) 粒子の混合物を用い、且つ、両者の混合割合を当該混合物中の銅原子数 ( $A_c$ ) と酸素原子数 ( $A_o$ ) の比 ( $A_c/A_o$ ) で表したとき下記【式1】の範囲内とする。

#### 【0032】

【式1】:  $2.0 \leq (A_c/A_o) \leq 15.0$

上記の比が大きすぎる場合 (銅原子数が多い場合) には、脱バインダー処理時に銅の酸化膨張が大きすぎて、クラックの発生が生じるためであり、逆に上記の比が小さすぎる場合 (酸素原子数が多い場合) にも、内部導体還元時の体積収縮を有効に低減できず、クラックの発生が生じるためである。

【0033】尚、上記【式1】の範囲内への調整は金属銅 ( $\text{Cu}$ ) と銅酸化物 ( $\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ ) の混合比の

調整により行う。

【0034】また、導体ペースト中の銅原子数(Ac)と酸素原子数(Ao)の分析は、例えば、下記の方法により行う事ができる。金属銅(Cu)と銅酸化物(CuO・Cu<sub>2</sub>O)の混合粒子を塩化アンモニウム-炭酸アンモニウム-アンモニア水の混合溶液に加える。これにより、酸化銅(CuO、Cu<sub>2</sub>O)を溶解させ、この溶液中の銅原子数をICP(高周波誘導結合アルゴンプラズマ法)、原子吸光法等により定量し、銅酸化物(CuO、Cu<sub>2</sub>O)中の銅原子数を求める。

【0035】次に、前記の銅酸化物が溶解した溶液をバソクブロイン-クロロホルム抽出法により、CuO成分のみを溶解させ、吸光光度法により、CuO成分中の銅原子数を定量する。

【0036】また、別途金属銅(Cu)と銅酸化物(CuO、Cu<sub>2</sub>O)の混合粒子を塩酸により全て溶解させ、前記と同様にICP法原子吸光法により、金属及び酸化物総量中の銅原子数を定量する。

【0037】酸素原子数の測定は前記各銅原子数の関係から算出することができる。

【0038】尚ここで、銅酸化物としては、CuOおよび/またはCu<sub>2</sub>O、これらと他の成分を含む混合物等がもちいることができ、金属銅としては、銅のみならず銅-銀、銅-銀-パラジウム等の各種の銅合金を用いることもできる。更に特性を損なわない範囲で各種の添加成分も含有しうる。

【0039】また、前記導体成分材料の粒子径については、金属銅の平均粒径(D)及び銅酸化物の平均粒径(d)が0.005~3μmの範囲であり、且つ金属銅粒子の平均粒径(D)と酸化銅粒子の平均粒径(d)比(D/d)が下記【式2】の範囲であることが好ましい。

【0040】【式2】： $0.001 \leq (D/d) \leq 0$   
金属銅の平均粒径が3μmをこえると脱バインダー時に金属の粗大粒が局所的に酸化膨張し、クラック発生の原因となるからである。また平均粒径の比が上記範囲外となっても、金属銅の均一分散が困難となり、その結果局所的に酸化による体積膨張が起こりクラックの発生の原因にもなるからである。

【0041】尚、粉粒体の平均粒径は、微細な粒子から順次積算し重量が50%になった点での粒径(D50)により定める。

【0042】また、内部電極粒子の形状は印刷性の点から球状、好ましくは真球状が好ましい。

【0043】導体成分材料および後述の誘電体材料に混合するバインダー成分としては、焼失性の高いアクリル系樹脂バインダーが好ましく、溶媒としては、印刷性が良好なテルピネオール等の高沸点溶媒が好ましい。

【0044】【積層セラミックス素子の製造方法】次に本発明の積層セラミックコンデンサ素子の製造方法をし

ては、誘電体材料を構成する金属の酸化物粒子(例えばPbO、MgO、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaO、PbSiO<sub>3</sub>等の所定の酸化物)あるいは焼成によりこれらの酸化物を生成しうる化合物粒子を最終的に所望の組成が得られる割合で混合し、仮焼し、この仮焼物を粉砕し、バインダー、溶剤とともにペースト化する。このペーストを用いてシートなどの所望の形状に成形したり、印刷したりしてセラミック誘電体材料層を形成する。

【0045】内部電極は、前記の内部導体用ペースト組成物を前記誘電体層上に印刷して形成する。

【0046】次いで、酸素含有雰囲気中で、脱バインダー処理を行い、その後、焼成温度より低い温度範囲での内部電極の還元処理、及び焼成を行う。

【0047】ここで誘電体層と内部電極との積層方法としては、多数の未焼成誘電体シート(グリーンシート)の各シート上に内部電極を印刷形成し、その後積層一体化するグリーンシート積層法、または誘電体ペーストと内部電極ペーストを交互に印刷し多層化する印刷多層法等を用いることができる。

【0048】高容量化の為に誘電体層の厚みを薄く設ける為には印刷多層法が好ましいが、高積層数でショートのない均一な積層を可能とする為にはグリーンシート積層法が好ましい。

【0049】【誘電体材料】本発明で用いる誘電体材料としては各種セラミックス誘電体材料が使用可能であるが、誘電率が高く、低温焼成が可能な鉛ペロブスカイト系酸化物材料、特に鉛複合ペロブスカイト系材料を用いる事が好ましい。

【0050】特に、好ましい材料系としては、Pb(Mg<sup>1/3</sup>・Nb<sup>2/3</sup>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>等の組成をあげることができる。これ以外にその組成のAサイトの成分中のPb原子の一部にCa原子等を導入したもの、Bサイトの成分中にNi、W、Mg、Nb、Mnを平均原子化が四価になるように組み合わせたものなど、あるいはこれらに加えて更に、アルカリ土類金属酸化物、酸化銅、ケイ酸鉛等を含有させたものも用いる事ができる。

【0051】【脱バインダー処理】本発明の製造方法においては、前記の内部導体ペースト中及び誘電体材料中のバインダー成分を制御雰囲気中で加熱し、熱分解除去(脱バインダー処理)する必要がある。

【0052】前記、脱バインダー処理の雰囲気としては、バインダーの焼失性の点から酸化雰囲気中、特に空气中雰囲気で行うのが好ましい。

【0053】当該雰囲気の酸素分圧(P<sub>1</sub>(気圧))は、下記【式3】の範囲内に制御する事が好ましい。

【0054】【式3】： $-5 \leq \log_{10} P_1 \leq 0$   
即ち、上記範囲では、脱バインダー速度(バインダーの分解除去速度)が適当でクラックが発生しにくい、上記範囲未満では脱バインダー速度が遅くなり、また上記範囲を越えると酸化反応速度が急速になりすぎて、その

結果クラックが発生しやすくなるたである。

【0055】また、バインダーの焼失性を高めるために、脱バインダー処理雰囲気の水蒸気を導入しても良い。

【0056】脱バインダー処理の温度は200～650℃の温度範囲で行うことが適当であり、好ましくは、580～600℃の温度範囲である。

【0057】200℃未満では、脱バインダー速度が著しく遅くなり、また650℃を越えると未反応の酸化銅が誘電材料中に拡散してしまい、誘電体の一部を低温焼結させてクラックが生じる為である。

【0058】またこの酸化銅拡散は、誘電体の誘電率の低下、絶縁抵抗特性の不良（IR不良）、電極切れ等の原因ともなる。

【0059】脱バインダー処理の時間は、通常20～150時間、好ましくは、20～80時間の範囲で行う。

【0060】〔還元処理〕本発明の製造方法においては、銅酸化物を含む銅系導体成分材料を還元処理して内部導体の金属化を行う必要がある。

【0061】還元処理は、還元ガス例えば水素や一酸化炭素を含有する雰囲気で行う。

【0062】また、当該還元処理は、酸化銅が金属銅になり、且つ酸化鉛（PbO）が還元されない雰囲気で行う。

【0063】好ましくは、下記〔式4〕の酸素分圧（ $P_2$ （気圧））の範囲内に制御した雰囲気で行う事が好ましい。

【0064】〔式4〕： $0 \leq \log_{10} (P_2 / P_0) \leq 4$ （但し、 $P_0$ はCu<sub>2</sub>Oが還元を開始する酸素分圧をさす。）この範囲では、PbOが還元される領域が殆どであるが、実際には鉛複合ペロブスカイト系誘電体材料は、PbO単体よりも耐還元性に優れていることが知られており、また上記値は平衡論による値であるが実際には速度論が支配し鉛系複合ペロブスカイトの還元反応に比べ、酸化銅の還元反応が十分に速いため、鉛複合ペロブスカイト系誘電体材料は還元を受けずに充分な反応速度で酸化銅を金属銅に還元することができる。

【0065】前記還元処理の温度は、セラミックス誘電体材料の焼成温度以下で行う。好ましい温度範囲は、200～650℃の範囲であり、より好ましいは、300～600℃の範囲である。

【0066】200℃未満では反応速度が遅く、また650℃を越えると未反応の酸化銅が誘電体中に拡散し、前記と同様に、局所的焼結によるクラックの発生、誘電体の誘電率の低下、絶縁抵抗特性の不良（IR不良）、電極切れの原因となるからである。

【0067】尚、還元処理時間は通常30分～20時間で行う。

【0068】〔焼成〕前記還元処理された、積層セラミックス材料は、次いで焼成される。

【0069】この焼成工程は、前に行われる脱バインダー処理や還元処理と一連の工程で行う事もできる。

【0070】この場合の焼成温度は、通常800～1080℃の範囲、好ましくは900～1000℃の範囲で行う。

【0071】焼成温度が高すぎると銅が溶融してしまう為であり、また、逆に低すぎるとセラミックスの焼結がすすまない為である。

【0072】焼成は、通常非酸化性雰囲気中で行いN<sub>2</sub>または真空中等の中性雰囲気で行う。

【0073】焼成時間は、通常30分～10時間の範囲で行う。

【0074】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0075】0.95Pb（Mg<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>）O<sub>3</sub>—0.05PbTiO<sub>3</sub>の鉛複合ペロブスカイトに対してMgOを1モル%過剰添加した誘電体組成の材料に、ポリメタクリレート樹脂系バインダーとテルピネオール系溶媒を混合してペースト化し、これをドクタープレート法によりグリーンシートに成形した。

【0076】内部電極材料粉末は、平均粒径0.5μmの酸化銅（CuO）粒子と金属銅（Cu）粒子（粒径比1：1）を用い、誘電体と同一のバインダー、溶媒によりペースト化し、誘電体グリーンシート上に印刷した。

【0077】積層はグリーンシート積層法により、誘電体厚み10μm、層数100層となるように行った。

【0078】脱バインダー処理の雰囲気は酸素分圧 $P_1$ （気圧）を $\log_{10} p_1 = -0.68$ とし、温度は550℃で60時間行った。

【0079】還元処理の雰囲気は、窒素、水素を用い酸素分圧 $P_2$ （気圧）を $\log_{10} (P_2 / P_0) = 2$ とし、温度600℃で2時間行った。

【0080】本焼成は密封のマグネシア容器を用いN<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>雰囲気中で酸素分圧 $P_3$ （気圧）を $\log_{10} P_3 = -8.7$ に制御し、温度950℃で2時間の条件で行った。

【0081】〔例1～5〕上記に於いて、内部電極の導体成分材料を金属銅および銅酸化物の混合比を変えて実施し、クラック発生率と残留炭素量を測定した。混合比は、前記Ac/Aoにより表示したその結果を表1に示す。

【0082】尚、クラック発生率は試料個数10000個で測定した。

【0083】

【表1】

試料 No	内部導体成分材料	バインダー熱分解処理		クラック発生率%	残留炭素ppm
	A c / A o	log <sub>10</sub> P <sub>1</sub>	温度℃		
* 1	3 0	- 0 . 6 8	5 5 0	6 0	6 0
2	1 5	- 0 . 6 8	5 5 0	0 . 0 4	6 0
3	7	- 0 . 6 8	5 5 0	0	6 0
4	2 . 0	- 0 . 6 8	5 5 0	0 . 1	6 0
* 5	1	- 0 . 6 8	5 5 0	9 8	6 0

10

【0084】〔例6～12〕前記の実施例において内部導体成分材料を（銅原子数／酸素原子数）＝（A c / A o）＝4として、脱バインダー処理の雰囲気及び温度を変化させ、他は実施例1と同一条件で行い、同様にクラ

ック発生率と残留炭素量を測定した。その結果を表2に示す。

【0085】

【表2】

試料 No	内部導体成分材料	バインダー熱分解処理		クラック発生率%	残留炭素ppm
	A c / A o	log <sub>10</sub> P <sub>1</sub>	温度℃		
* 6	4	- 6	5 5 0	0	8 8 0
7	4	- 5	5 5 0	0 . 0 1	9 0
* 8	4	1	5 5 0	1 0 0	0
* 9	4	- 0 . 6 8	1 5 0	0	1 2 0 0
10	4	- 0 . 6 8	2 0 0	0	1 0 0
11	4	- 0 . 6 8	8 5 0	0	5 0
* 12	4	- 0 . 6 8	7 0 0	5 8	9 0

【0086】〔例13～27〕前記の実施例1と同様の誘電体材料を用い、内部導体成分材料を（銅原子数／酸素原子数）＝（A c / A o）＝4とした内部電極ペーストを印刷し、グリーンシート積層法にて、誘電体厚み8μm、層数150層の積層体とし、次いでこれを縦3.2mm、横1.6mmのグリーンチップに分割した。このグリーンチップを酸素分圧P<sub>1</sub>（気圧）をlog<sub>10</sub> P<sub>1</sub>＝-0.68とし、温度は550℃で60時間脱バインダー処理し、次いで還元処理、本焼成を行った。

【0087】ここで、還元処理の条件はN<sub>2</sub>－CO－CO<sub>2</sub>ガス中で、酸素分圧P<sub>2</sub>（気圧）および、温度を変化させて種々行った。

【0088】また、内部導体成分材料としては、金属銅粒子の平均粒子径（D）、金属銅粒子と銅酸化物粒子の

平均粒径の比（D／d）を変化させ行った。

【0089】その他焼成条件等は、実施例1と同様に行った。

【0090】この例に於いて、クラック発生率と誘電体の絶縁抵抗（比抵抗）を測定し、その結果を表3に示す。

【0091】尚、比抵抗は焼成後の積層セラミックコンデンサ素子について測定したもので試料の端子部に内部電極を露出させた状態で、In－Ga合金を塗布し端子電極を形成した後、抵抗値を測定し、寸法形状により計算した。

【0092】

【表3】



試料 No	還元処理条件		導体成分材料			クラック 発生率 %	比抵抗 $\Omega\text{m}$
	温度 $^{\circ}\text{C}$	$\log_{10}(P_2/P_0)$	$D(\mu\text{m})$	$d(\mu\text{m})$	$D/d$		
*13	150	2	1	2	0.5	0	$10^7$
14	200	2	1	2	0.5	0	$10^{11}$
15	650	2	1	2	0.5	0	$10^{12}$
*16	700	2	1	2	0.5	0	$10^5$
*17	600	-0.5	1	2	0.5	10	$10^5$
18	600	0	1	2	0.5	0	$10^{12}$
19	600	4	1	2	0.5	0	$10^{11}$
*20	600	5	1	2	0.5	0	$10^6$
*21	600	2	0.001	0.002	0.5	35	—
22	600	2	1	2	0.5	0	$10^{12}$
23	600	2	0.5	1	0.5	0	$10^{12}$
*24	600	2	6	12	0.5	53	—
*25	600	2	1	0.01	100	29	—
26	600	2	1	1	1	0	$10^{12}$
*27	600	2	1	5	0.2	68	—

## 【0093】

【発明の効果】前記表1～表3より分かる通り、本発明の方法によれば、内部電極の還元による体積収縮を小さくすることができ、クラックの発生を有効に防止することができる。

【0094】また、バーンアウト条件を適当に調整することにより、バインダーの焼失を完全ならしめ残留炭素を低減させ、還元処理条件を調整することにより、酸化銅の誘電材料中への拡散を防止し、絶縁抵抗の劣化を防ぐことができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01G 4/12

識別記号

364

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**